

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-226338

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

H01G 9/00  
H01G 9/032  
H01G 9/04

(21)Application number : 06-017494

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 14.02.1994

(72)Inventor : NAITO KAZUMI

## (54) MANUFACTURE OF SOLID-STATE ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable a solid-state electrolytic capacitor to be lessened in aging time as much as possible and decreased in leakage current by a method wherein a voltage is applied to an anode base when a semiconductor layer is formed.

**CONSTITUTION:** A semiconductor layer is formed on the surface of an anode base of valve action metal on whose surface a dielectric oxide film layer is formed through a chemical deposition method, and furthermore a conductor layer is formed on the semiconductor layer for the formation of a solid-state electrolytic capacitor, wherein a voltage is applied to an anode base while a semiconductor layer is formed. As mentioned above, when a voltage is applied to the anode base while the semiconductor layer is formed, damage done to a dielectric oxide film when the semiconductor layer is formed is repaired. Therefore, even if a time required for aging an electrolytic capacitor after a semiconductor layer is formed is short, a leakage current is smaller than a prescribed value. Moreover, a manufactured solid-state electrolytic capacitor is enhanced in breakdown strength.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-226338

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(5) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	9/00			
	9/032			
	9/04	3 0 1		
			H 0 1 G	9/ 24
				9/ 02
				3 2 1
			審査請求	未請求 請求項の数 2
				〇 L (全 4 頁)
(21) 出願番号	特願平6-17494			
(22) 出願日	平成6年(1994)2月14日			
(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号			
(72) 発明者	内藤 一美 長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工 株式会社大町工場内			
(74) 代理人	弁理士 寺田 寅			

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 短時間のエージングで歩留の良好な固体電解コンデンサを製造する方法を提供する。

【構成】 誘電体酸化皮膜層を有する陽極基体に、半導体層を化学的析出法で積層する際に、陽極基体に電圧を印加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に誘電体酸化皮膜層を有する非作用金属からなる陽極基体に半導体を化学的析出法で形成積層し、さらに半導体層上に導電体層を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、半導体層形成時に陽極基体に電圧印加することと特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 半導体が二酸化鉛と硫酸鉛との組成物からなることを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解コンデンサの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 非金属からなる陽極基体の表面に誘電体酸化皮膜層、半導体層および導電体層を積層した固体電解コンデンサは従来、半導体層として二酸化マンガン、二酸化鉛、二酸化鉛と硫酸鉛との組成物や、TCNQ塩、導電性高分子等の有機半導体を用いたものが知られている。この中で二酸化鉛、二酸化鉛と硫酸鉛との組成物を半導体層として用いたものがとりわけ耐熱性及び高周波特性の点で優れている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述した固体電解コンデンサは、半導体層を形成するときに誘電体酸化皮膜層を多少か少なかれ傷つけられるため、通常はエージング操作によって誘電体酸化皮膜層を修復する必要がある。二酸化鉛と硫酸鉛との組成物を半導体層として用いた固体電解コンデンサの作製時においても、エージング操作によって漏れ電流（以下LCと略す）を低減させるが、工業生産上、エージング時間を出来るだけ短くして漏れ電流を低減させることが望まれていた。エージング操作とは、固体電解コンデンサの製造の際、導電体層を形成後（樹脂で封止する前または後）に、固体電解コンデンサ素子に通電し、誘電体酸化皮膜層を修復する操作をいう。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、その要旨は、表面に誘電体酸化皮膜層を有する非作用金属からなる陽極基体に、半導体を化学的析出法で形成積層し、さらに半導体層上に導電体層を形成して固体電解コンデンサを製造する際に、半導体層形成時に陽極基体に電圧印加することにある。半導体としては、二酸化鉛と硫酸鉛との組成物が好適に使用できる。

【0005】 以下、本発明の方法についてさらに詳しく説明する。本発明の製造方法による固体電解コンデンサの陽極として用いられる非作用金属からなる陽極基体としては、例えばアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタ

ンおよびこれらを基質とする合金等、非作用を有する金属がいずれも使用できる。このような陽極基体は、公知の手法により表面がエッチングされていてもよいし、非作用金属粉末を焼結したものでもあってもよい。陽極基体の表面に設ける誘電体酸化皮膜層は、陽極基体表面部分に設けられた陽極基体自体の酸化物層であってもよく、或は、陽極基体の表面上に設けられた他の誘電体酸化物の層であってもよいが、特に陽極非金属自体の酸化物からなる層であることが望ましい。いずれの場合も酸化物層を設ける方法としては、電解液を用いた陽極化成形法など従来公知の方法を用いることができる。

【0006】 次に、誘電体酸化皮膜層上に後で詳細に説明する半導体層を化学的析出法で形成するが、陽極基体の一部を陽極部として残しておき残部に半導体層を形成する。また、あらかじめ陽極基体に陽極リードを設けておき、陽極リードの一部を残して残部に半導体層を形成してもよい。このような陽極部と半導体層形成部との界面に絶縁材料でちり巻き状に絶縁層を設けておく半導体層形成時の作業性が良好となり好都合である。化学的析出法で形成される半導体層として、二酸化鉛と硫酸鉛からなる半導体層、三酸化バジジンからなる半導体層、酸化第2タリウムからなる半導体層等があげられる。

【0007】 以下、二酸化鉛と硫酸鉛との組成物からなる半導体層を例にとりてさらに詳しく説明する。二酸化鉛と硫酸鉛との組成物からなる半導体層を化学的析出法で形成するために、鉛含有化合物と過硫酸イオンを含む溶液を反応母液として用いる。鉛含有化合物としては、例えば、オキシシ、アセチルアセトン、ピロメコン酸、サリチル酸、アリザリン、ポリ酢酸ビニル、ポリフアリシ系化合物、クラウン化合物、クピレート化合物等のキレート形成性化合物に鉛の原子が配位結合もしくはイオン結合している鉛含有化合物、クエン酸鉛、酢酸鉛、塩基性酢酸鉛、塩化鉛、臭化鉛、過塩素酸鉛、塩素酸鉛、リードサルファイトメイト、六弗化ケイ素酸、臭素酸鉛、ホウフッ化鉛、酢酸鉛水和物、硝酸鉛等があげられる。これらの鉛含有化合物は2種以上混合して使用し、過硫酸イオン種を与える化合物としては、例えば、過硫酸カリ、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等があげられる。過硫酸イオン種を与える化合物は、2種以上混合して使用してもよい。陽極基体の表面に誘電体酸化皮膜層が形成された固体電解コンデンサ素子を前記反応母液に浸漬し、この反応母液を加温して半導体層を形成する。

【0008】 そして、この反応中または反応途中に陽極基体に電圧を印加することが肝要である。印加電圧は誘電体酸化皮膜の破壊電圧以下であり、作製した誘電体酸化皮膜の種類、形状、厚さによって変化するため、予備実験によって決定される。電圧の印加法は、1つ以上の電圧を継続して、またはパルス状に、あるいは断続的に印加される。また電圧印加方向は、陽極基体を正極に、

反応母液側を負極にして印加されるが、反応母液中に白金、鉄、ニッケル、亜鉛、アルミ、タンタル等の金属または合金の板または箔を負極として浸漬して使用することが一般的である。この場合、反応装置を金属で設計しておき、反応装置自身を負極として使用してもさしつかえない。次に、半導体層の上に、従来公知の銀ペースト等の導電ペースト、または半田等の溶融金属からなる導電層を形成し、さらに陰極リードを接続した後、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属製の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装により各種用途の汎用コンデンサ製品とすることができる。

#### 【0009】

【作用】このような構成によって、半導体層を形成させる反応の過程で陽極基体に電圧を印加させると、半導体層形成時に生じる誘電体酸化皮膜の劣傷が修復される。従って、導電層を形成後のエージングに要する時間が短くても漏れ電流が所定値以下となる。さらに作製した固体電解コンデンサの耐電圧も上昇する。

#### 【0010】

【実施例】以下、実施例および比較例を示して本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1～12、比較例1～3

\*

	反 応 母 液	反応条件
実施例1	クエン酸鉛0.25モル/1本溶液 過硫酸カリ0.25モル/1本溶液	60℃ 60分
" 2	"	"
" 3	"	"
" 4	"	"
" 5	鉛アセチルアセトン飽和アルコール溶液 過硫酸ナトリウム0.3モル/1本溶液	50℃ 60分
" 6	"	"
" 7	"	"
" 8	"	"
" 9	酢酸鉛2モル/1本溶液 過硫酸アンモニウム2モル/1本溶液	80℃ 30分
" 10	"	"
" 11	"	"
" 12	"	"
比較例1	実施例1と同じ	実施例1と同じ
" 2	"	"
" 3	"	"

#### 【0012】

#### ※ ※ 【表2】

	電 圧 印 加 条 件	負 極
実施例1	反応開始時から1.2V連続	SUS304
" 2	反応開始時1.2V、30分後9V	"
" 3	反応開始時から100μ秒間100V	"
" 4	1回目の反応12V、2回目の反応10V	"
" 5	3回目の反応9V	"
" 6	実施例1と同じ	白金
" 7	"	"
" 8	"	"
" 9	実施例1と同じ	SUS304
" 10	"	"
" 11	"	"
" 12	"	"
比較例1	印加せず	無し
" 2	"	"
" 3	"	"

\* りん酸とりん酸アンモニウム水溶液中で化成処理した表面に誘電体酸化皮膜層を形成した $85 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ のアルミニウムエッチング箔（以下、化成箔と称する。）の小片 $5\text{mm} \times 3\text{mm}$ を用意した（絶縁破壊電圧16V）。次いでこの化成箔の $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ の部分を表1に示した反応母液中に浸漬し半導体層を形成した。この半導体層形成時に表2に示した電圧印加条件で電圧印加を行った。このような操作を3回くり返した後、銀ペースト浴に浸漬して半導体層上に導電層を積層した。さらに別に用意したリードフレームに前記化成箔の陽極部と、導電層形成部を各々載置し、前者は烙接で、後者は銀ペーストで接続した後、エポキシ樹脂でトランスファー成形により外装して（即ち、樹脂で封止して）固体電解コンデンサを作製した。以上、実施例および比較例で作製した固体電解コンデンサ各々40点を125℃の恒温槽に放置し、各々10Vの電圧を印加して30分エージングした。この時、LCが $0.5 \mu\text{A}$ 以下になっている個数を「歩留」として、固体電解コンデンサの性能と共に表3に示した。また、表3には各例の平均的な耐

#### 【0011】

#### 【表1】

【0013】

\* \* 【表3】

	容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta$ 10KHz (%)	LC最大値 ( $\mu\text{A}$ at 6V)	歩留 (%)	耐電圧 (V)
実施例 1	9.5	6.2	0.03	92	14
" 2	9.5	6.2	0.02	94	14
" 3	9.5	6.2	0.04	96	14
" 4	9.5	6.2	0.04	94	14
" 5	9.2	5.8	0.05	89	12
" 6	9.2	5.8	0.05	87	12
" 7	9.2	5.8	0.04	88	12
" 8	9.2	5.8	0.04	92	12
" 9	9.4	6.6	0.04	90	12
" 10	9.4	6.6	0.03	90	12
" 11	9.4	6.6	0.04	94	12
" 12	9.4	6.6	0.05	94	12
比較例 1	9.5	6.2	0.12	56	10
" 2	9.2	6.0	0.22	60	10
" 3	9.4	6.5	0.20	62	9

## 【0014】比較例4

実施例1で半導体層形成時に電圧印加を行わず、さらにエージングを6時間行った以外は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの性能は、

容量 9.5  $\mu\text{F}$ 、 $\tan \delta$  10KHz 6.2%、LC  
0.03  $\mu\text{A}$

歩留 93%、耐電圧 14V

であった。尚、形成した半導体層の組成は、各例共二酸化鉛が固体電解コンデンサとして高性能である組成の22重量%~46重量%、硫酸鉛が78重量%~54重量%に入ることをX線分析、赤外分光分析により確認し

た。

## 【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、表面に誘電体酸化皮膜層を有する非作用金属からなる陽極基体に半導体を化学的析出法で形成積層し、さらに半導体層上に導電体層を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、半導体層形成時に陽極基体に電圧印加される。従って誘電体酸化皮膜の修復が半導体層形成時に行われるので、短時間のエージング操作でも漏れ電流が少なくなり、歩留の良い固体電解コンデンサを製造することができ耐電圧も高くなる。